

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
C23C 22/34

(11) 공개번호 특2001-0024643  
(43) 공개일자 2001년03월26일

(21) 출원번호 10-2000-7005290  
(22) 출원일자 2000년05월15일  
    번역문제출일자 2000년05월15일  
(86) 국제출원번호 PCT/EP1998/07643 (87) 국제공개번호 WO 1999/29927  
(86) 국제출원출원일자 1998년11월26일 (87) 국제공개일자 1999년06월17일  
(81) 지정국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크  
스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코  
네덜란드 포르투갈 스웨덴 핀란드 사이프러스  
국내특허 : 오스트레일리아 불가리아 브라질 벨라루스 캐나다 중국  
체코 그루지야 헝가리 아이슬란드 일본 키르기즈 북한 대한민국 카  
자흐스탄 스리랑카 리투아니아 라트비아 몰도바 마케도니아 노르웨이  
뉴질랜드 슬로베니아 슬로바키아 타지키스탄 투르크메니스탄 터어키  
우크라이나 미국 우즈베키스탄 베트남 폴란드 루마니아 러시아 싱가포르  
인도네시아 유고슬라비아 크로아티아  
(30) 우선권주장 19754108.9 1997년12월05일 독일(DE)  
(71) 출원인 니혼 파커라이징 가부시기가이샤 사토미 유타까  
일본 도쿄도 주오구 니혼바시 1초메 15방 1고  
(72) 발명자 쿠퍼스테판  
독일데-40721힐덴클로츠스트라세23  
자이델라인하드  
독일데-51515큐르텐펠르너스트라세355  
칼라미노스브리깃데  
독일데-40724힐덴쉴름스터스트라세22  
힐쉬크리스티나  
독일데-40599뉘셀돌프페터-크라헤-스트라세16  
루기에리알프  
호주빅토리아3087스탈라트코트와쓰니아6  
(74) 대리인 최재철, 김기중, 권동용, 서장찬

심사청구 : 없음

(54) 크롬 무함유 방식제 및 방식방법

요약

아연도금강 혹은 합금 아연도금강 혹은 알루미늄 표면을 처리하기 위한 크롬 무함유 수성 방식제를 제공한다. 이 방식제는 그 필수성분으로서,

- (가) 티타늄 (IV) 및/또는 지르코늄 (IV)의 헥사플루오로 음이온 0.5 ~ 10 g/l,
- (나) 바나듐 이온 5 ~ 15 g/l,
- (다) 코발트 이온 0.5 ~ 2 g/l, 및
- (라) 인산 30 ~ 150 g/l.

이 방식제는 유기피막 형성 성분, 특히 폴리아크릴레이트로 된 것을 함유하는 것이 바람직하다. 더욱이 이 방식제는 전도성 안료를 함유하는 것이 바람직하다. 이 방식제는 금속 스트립의 방식처리에 특히 적합하며, 바람직하게는 약 0.5 ~ 약 5 g/m<sup>2</sup>의 건조중량 층이 표면에 형성되도록 도포한다.

명세서

기술분야

본 발명은 크롬 무함유 방식제 및 용융침지 아연도금강 혹은 전기 아연도금강, 합금 아연도금강 또는 알

루미늄 및 이들의 합금의 표면을 처리하는 방식방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 컨베이어 시스템을 사용하는 표면처리에 적합하다.

### 배경기술

일시적인 방식을 위한 대책으로서, 예컨대 아연도금 혹은 합금 아연도금 강대 (steel strip)가 보다 가혹한 부식조건에 노출된다고 예상될 경우에는 이들을 단순히 기름칠을 한다거나 인화처리 혹은 크롬화처리를 한다. 그러나 염분함유 해양 분위기에서 선택으로 수송한다거나 열대성 환경하에 보관할 경우 등의 매우 부식성인 조건의 경우에는 이들 대책은 적절하지 못하다. 선행기술에 개시된 가장 양호한 일시적인 방식대책은 크롬화 공정인데, 이 공정에서는 일반적으로 크롬을 약 5 ~ 약 15 mg/m<sup>2</sup>의 비율로 함유한 크롬 (III) 및/또는 크롬 (VI)으로 금속표면을 도포한다. 크롬 화합물의 공지의 독성학적 문제로 인하여 작업 안정성, 생태학 및 필요로 하는 폐기대책의 관점에서 이 공정은 불리하며 경비가 많이 소요된다. 더욱이 크롬화 강금속은, 한편으로는 세척액의 크롬 오염을 유발하고, 다른 한편으로는 금속표면의 전체 면적에 걸쳐 일반적으로 인화처리가 되지 않기 때문에 그 다음의 인화 처리에는 적합하지 않다. 일시적인 방식을 위한 다른 대책으로서의 인화 처리는 바람직하지 못한 방식으로 금속표면의 외관을 변화시킨다. 더욱이 인화 처리 공정은 기재에 따라서는 인화 처리후의 추가적인 활성화 단계 및 일반적으로 비활성화 단계를 필요로 하기 때문에 장치비가 소요된다. 비활성화는 크롬함유 처리용액을 사용하여 빈번히 실시되므로 크롬함유 처리용액을 사용하는 것과 관련하여 앞서 설명한 바와 같은 여러 가지 단점이 생기기도 한다. 금속 스트립은 자동차 및 가전 산업분야에서 가공처리되는 경향이 증가하고 있는데, 이들 스트립은 스트립 제조업자가 이미 방식층을 형성해 둔 것이다. 이들 타입의 공지된 재료로서는, 예컨대 상품명으로서 Durasteel, Bonazinc 및 Durazinc 등이 있다. 이들은 전환층, 예컨대 크롬화층 혹은 안화층위에 얇은 유기 코우팅을 가지고 있다. 이 유기 코우팅은 에폭시 또는 폴리우레탄 수지, 폴리아미드 및 폴리아크릴레이트 등의 폴리머 시스템으로 되어 있다. 실리카, 아연분말 및 카본 블랙 등의 고체 첨가제는 방식효과를 개선하고 두께가 약 0.3 내지 약 5 μm인 층으로 도포된 금속부를 그 전기전도에 의해 전기용접 및 전해 래커 (lacquer) 처리할 수 있도록 한다. 기재를 도포하고 있는 표면은 일반적으로 장비면에서 비용이 소요되는 2단계 공정으로 실시되는데, 첫번째로는 무기 전환층을 생성시킨 다음, 두 번째 단계에서는 유기 폴리머 피막을 도포한다.

종래의 기술에서는 무기전환 처리 및 유기 폴리머에 의한 표면도포를 단일의 처리액을 사용하여 실시하는 단일단계 표면 도포법을 개시하고 있다. 예컨대 US-A-5 344 504에는 붕소, 실리콘, 티타늄 및 지르코늄의 테트라 혹은 헥사플루오르산 혹은 플루오르화 수소산 0.1 ~ 10 g/l, 코발트, 구리, 철, 망간, 니켈, 스트론튬 혹은 아연 등의 양이온 약 0.015 ~ 약 6 g/l 및 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산 및 이들의 에스테르로 된 군으로부터 선택되는 폴리머 약 3 g/l의 조성을 가진 처리액과 기재를 접촉시키는 아연도금강의 표면 코우팅법이 개시되어 있다. 이 처리액의 pH는 약 4 내지 약 5의 범위이다.

WO 95/14117에 있어서도 아연 또는 알루미늄 혹은 이들의 합금의 표면 처리법이 개시되어 있다. 여기서는 표면을 금속 옥시이온 및 기타의 이온으로부터 생성된 착화합물을 함유하는 pH 3 미만의 처리액과 기재를 접촉시키고 있다. 금속 옥시이온은 몰리브데이트, 텅스테이트 및 바나데이트로부터 선택된다. 기타의 이온은 인, 알루미늄, 실리콘, 망간, 마그네슘, 지르코늄, 티타늄, 주석, 세륨 및 니켈로부터 선택된다. 더욱이 처리액에는 용액중에서 기타 성분과 상용성이 있는 유기피막 형성 성분을 함유한다. 폴리아크릴레이트류, 특히 예컨대 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 히드록시메틸 아크릴레이트 및 글리세린프로폭시 트리아크릴레이트 등은 피막형성 성분으로서 적합하다.

EP-A-694 593에서는 단량체 그룹 0.5 내지 8%가 알루미늄, 칼슘, 세륨, 코발트, 몰리브덴, 실리콘, 바나듐, 지르코늄, 티타늄, 3가 크롬 및 아연의 금속이온, 착양이온 혹은 음이온을 생성할 수 있는 유기 폴리머 또는 공중합체, 산화제 (예: 질산, 과염소산 혹은 과산화 수소) 및 산 (예: 옥살산, 아세트산, 붕산, 인산, 황산, 질산 혹은 염산)을 함유하는 처리액에 의한 금속표면의 처리를 권장하고 있다.

WO 95/04169에는 적어도 다음의 각종 성분, 즉 티타늄, 지르코늄, 하프늄, 실리콘, 알루미늄 및 붕소의 플루오르 착화합물, 코발트, 마그네슘, 망간, 아연, 니켈, 주석, 구리, 지르코늄, 철 및 스트론튬으로부터 선택되는 금속의 이온, 인산염 혹은 포스포산염 및 수용성 또는 불분산성 유기피막 형성 성분을 함유하는 처리액에 의한 금속표면의 처리가 개시되어 있다.

EP-A-792 922에는 피막형성 유기 폴리머와, (i) 회토류 금속과 알칼리 금속의 에스테르 또는 알칼리 토 금속 바나데이트로부터 선택되는 염과, (ii) 알칼리 토금속의 붕산염을 함유하는 크롬 무함유의 부식억제용 코우팅 조성물이 개시되어 있다. 바람직한 폴리머의 예로서는 폴리아미드계 에폭시드 등의 에폭시드류, 폴리우레탄, 아크릴 폴리머 및 알키드계 시스템을 들고 있다. 따라서 이 표면 코우팅용 조성물은 유기피막 형성 성분외에도 적어도 붕산염 및 기타의 성분, 즉 바나데이트를 함유해야만 한다.

이들 선행기술이 있음에도 불구하고 적어도 무기 비활성화층과 바람직하게는 유기 폴리머층을 금속표면에 동일한 처리단계에서 도포하는 금속표면의 개선된 표면 코우팅을 아직까지도 필요로 하고 있다. 이 코우팅에 의하여 도포된 금속 스트립으로 된 구조부의 편칭 아웃과 성형을 용이하게 할 수 있어야 한다. 더욱이 각 층은, 예컨대 차체 혹은 가전제품 등의 제품을 조립한 후에 실시되는 세척 및 인화처리 등의 손상을 주지않는 종래의 처리단계에서도 견디어 낼 수 있고, 또한 직접 래커처리를 할 수 있는 것이어야 한다. 환경을 보호하고 작업 안전성의 이유로 해서 크롬 화합물을 사용하지 않고, 또한 가능하다면 유기용제를 사용하지 않고서도 처리공정을 실시할 수 있어야 한다.

### 발명의 상세한 설명

본 발명은 물과,

(가) 티타늄 (IV) 및/또는 지르코늄 (IV)의 헥사플루오로 음이온 0.5 ~ 10 g/l,

(나) 바나듐 이온 5 ~ 15 g/l,

(다) 코발트 이온 0.5 ~ 2 g/l,

(라) 인산 30 ~ 150 g/l, 및

(마) 임의로 기타 활성물질 혹은 보조물질을 함유한 크롬 무함유 방식제에 관한 것이다.

상기한 성분 (가) ~ (다)의 바람직한 농도범위는 다음과 같다.

(가) 티타늄 (IV) 및/또는 지르코늄 (IV)의 헥사플루오로 음이온 1 ~ 3 g/l,

(나) 바나듐 이온 6 ~ 10 g/l,

(다) 코발트 이온 0.6 ~ 1.2 g/l.

방식제의 pH 범위는 0.5 ~ 2.5, 바람직하게는 1.0 ~ 2.1, 특히 1.4 ~ 2.0이다. 이러한 종류의 물질은 금속표면을 용해하므로 작업용 처리욕중에는 피처리 기재로부터 생성되는 추가의 양이온을 함유하여도 좋다. 이러한 예로서는 아연 및 알루미늄과 임의로 기타의 합금성분, 예컨대 철, 니켈 및 구리를 들 수 있다.

당업자라면 상기한 성분들이 서로간에 반응에 참여하며, 처리액중에서 상기한 pH 조건하에서 안정한 형태로 존재한다는 것을 인식하게 된다. 예컨대 헥사플루오로 음이온은 간혹 유리산 형태로 존재할 때도 있다. 바나듐 이온은 대개  $\text{VO}_2^+$  양이온으로 존재하지만, 때로는 축합하여 폴리양이온 (polycation)을 생성하기도 한다.

이 방식제는 기타의 활성물질 혹은 보조물질을 함유해도 좋은데, 예컨대 추가의 활성물질로서는 약 0.5 ~ 약 10 g/l, 특히 약 1 ~ 약 5 g/l의 비착화(非鎔化) 플루오라이드 이온을 함유해도 좋다. 이들을 플루오르화 수소산, 혹은 알칼리 금속 또는 암모늄 플루오라이드 등의 가용성 플루오라이드로 하여 도입한다. 사용된 화합물과는 독립하여 플루오라이드 이온은 대체적으로 방식제의 pH에서 미해리 플루오르화 수소산으로서 존재한다.

더욱이 이 방식제에는 추가적인 활성물질로서 전도성 안료를 약 1 ~ 약 30 g/l, 특히 약 10 ~ 약 25 g/l 함유해도 좋다. 이렇게 함으로써 방식제로 처리된 물질의 전기 용접능과 전해 래커 (lacquer)처리능을 개선한다. 적당한 전도성 안료의 예로서는 인화철, 주석 혹은 안티몬으로 도핑된 황산 바륨, 카본 블랙, 흑연, 황화 몰리브덴 등이 있으며, 이 중에서 인화철 [페로포스 (Ferrophos,  $\text{Fe}_2\text{P}$ )]이 특히 바람직하다. 바람직한 사용량은 약 20 g/l이다.

또한 이 방식제에는 추가적인 활성물질로서 폴리에틸렌 왁스를 약 0.5 ~ 약 50 g/l 함유해도 좋다. 이 왁스는 도포막을 미끄럽게 하므로 방식제로 처리된 기재의 성형거동을 개선한다. 이것은 성형공정 도중에 표면에 성형용 오일을 도포할 필요가 없다는 것을 의미한다.

또한 이 방식제에는 유기피막 형성 성분을 약 15 ~ 약 200 g/l, 특히 약 50 ~ 약 150 g/l 함유하는 것이 바람직하다. 따라서 처리된 금속표면에 방식제 사용도중에 혼합 무기/유기 도포막이 형성되기 때문에 프라이머로서의 기능은 물론이고 방식제로서의 기능을 수행한다. 따라서 예비처리된 금속부를 직접 그 위에다 래커처리할 수 있다. 이것과는 별도로 유기피막 형성성분은 방식제의 작용으로 인해 형성된 방식층중의 성분들이 세척공정에서 침출해나오지 못하도록 한다. 폴리에틸렌 왁스를 병용함으로써 유기피막 형성제도 형성거동을 개선한다.

유기피막 형성성분을, 예컨대 에폭시드 수지, 폴리우레탄 수지, 및 스티렌, 부타디엔, 아크릴산, 메타크릴산 및/또는 말레산 및 이들 산의 에스테르의 폴리머 혹은 공중합체로부터 선택되거나, 또는 이들 폴리머의 선구물질로부터 선택된다. 피막형성 성분은 180°C 이하, 특히 170°C 이하에서 가교하는 것들이 바람직하다. 유기피막 형성제를 방식제중에 용해 혹은 분산시킨다. 그 한가지 예로서는 폴리아크릴산 나트륨과 폴리아크릴산의 수성 혼합물인데, 이것은 고형분 함량이 51 wt.%이고 pH 범위가 2 ~ 3인 시판품으로서 입수할 수 있다. 아크릴산 및/또는 메타크릴산 및 이들의 에스테르와 탄소원자수 1 내지 6의 알코올로 된 피막형성 성분이 바람직하다. 이들 폴리머 혹은 공중합체의 유리전이 온도는 20°C ~ 25°C의 범위인 것이 바람직하다.

더욱이 유기피막 형성제는 경화제가 첨가된 단일성분 혹은 별도의 경화제를 가진 2성분으로 하여 배합해도 좋은 에폭시드 수지이어도 좋은데, 물희석계가 바람직하다. 에폭시드 수지용의 경화제로서는 아민이나 폴리아민이 특히 바람직하다. 에폭시드 수지는 일반적으로 수지 함량이 약 50 내지 60%의 범위인 수성 분산물로서 시판되고 있다. 이들 분산물은 일반적으로 이소프로판올 또는 메톡시프로판올 등의 유기용제를 소량 함유한다. 더욱이 이들은 일반적으로 에폭시드 수지에 직접 용합하는 유화제를 함유한다. 이들 종류의 2성분 에폭시드 수지를 본 발명에서 사용하면 한편으로는 무기 방식성분과, 다른 한편으로는 경화제 성분과 혼합된 에폭시드 분산물을 두개의 별도의 용기에 저장하였다가, 작업장에 운반하여 사용해도 좋다. 두가지 성분을 서로 혼합한 즉시 도포한다. 이들 2성분 배합의 다른 예로서는 경화제가 첨가되어 있는 단일성분 에폭시드 수지계이다. 첨가된 경화제의 예로서는 아민 부가생성물이 있는데, 이것은 가열시에 유리 아민만을 방출하여 경화공정을 개시하는 것이다.

또한, 이 방식제에는 추가적인 활성물질 혹은 보조물질로서 실란계 접착 촉진제를 약 0.5 내지 약 2 wt.% 함유해도 좋은데, 그 예로서는 아미노프로필트리메톡시실란 및 글리시독시프로필-트리메톡시실란이 있다.

또한, 본 발명은 표면을 상기한 본 발명의 방식제와 2초 내지 60초 동안 접촉시킨 다음, 물로 중간 수세 처리하거나 하지 않고서 50 ~ 180°C 범위의 기재온도 ("피이크 금속온도")에서 건조하는 것을 특징으로 하는, 아연도금강 혹은 합금 아연도금강 혹은 알루미늄 혹은 이들의 합금의 표면의 방식처리 방법에 관

한 것이다.

따라서 한편으로는 아연도금강 혹은 합금 아연도금강에 이 방법을 사용하여도 좋다. 강에 대해서는 전해법 혹은 용융침지법으로 아연 혹은 아연합금으로 피복해도 좋다. 특히 적당한 아연합금으로서는 아연/니켈, 아연/철 및 아연/알루미늄 등의 합금이다. 다른 한편으로는 이 방법은 알루미늄 혹은 이들의 합금의 표면처리에 적합하다. 순수한 알루미늄 보다는 알루미늄 합금이 일반적으로 자동차 및 가전제품 산업 등에 사용된다. 가장 중요한 합금성분은 아연, 마그네슘, 실리콘 및 구리이다.

이 방법은 컨베이어 벨트 시스템위에서 금속 스트립을 처리하는데 특히 적합하다. 건조공정을 시작하기까지의 처리제에 노출시키는 시간은 몇초 범위인데, 예컨대 약 2초 내지 약 20초, 특히 약 4초 내지 약 12초이다. 각종 공지의 방법을 사용하여 금속표면에 방식제를 도포한다. 예컨대 방식제를 금속표면에 분무하다거나 표면을 처리제에 침지하여 표면을 습윤시킨다. 이들 두가지 경우에 있어서 과잉량의 처리액을 사용하여 소정의 습윤피막 도포를 함으로써 약  $0.5 \sim$  약  $5 \text{ g/m}^2$ , 특히 약  $0.8 \sim$  약  $3 \text{ g/m}^2$ 의 소요의 건조중량 도포를 하도록 하는 것이 바람직하다. 이 방식제를, 예컨대 Chemocoaters 등의 공지의 것과 유사한 도포 로울러를 사용하여 금속 스트립에 도포하는 것이 바람직하다. 이들을 사용할 경우, 습윤피막의 두께를 직접 조정할 수 있다. 모든 경우에 있어서, 방식제는 스트립위에서 소요의 습윤피막 두께로 잔존하며 중간 세척공정없이 건조된다. 건조는 예열로(豫熱爐) 혹은 적외선 조사에 의하여 실시하여 기온이 약 50 내지 약 180℃, 특히 약 100 내지 약 170℃의 온도 ("피이크 금속온도")에 도달하도록 한다. 임의로 사용된 유기피막 형성제를 이 공정도중에 경화시킨다.

본 발명에 의한 처리를 강대의 전해 아연도금 혹은 용융침지 아연도금 직후에 실시하게 되면, 이 강대를 더 세척하지 않고 본 발명의 처리액과 접촉시킨다. 그러나 피처리 금속 스트립이 저장 및/또는 운송된 후에 본 발명에 의하여 도포되었다면 이들은 일반적으로 방식유로 처리되었거나 적어도 너무 오염되어 있기 때문에 본 발명에 의한 처리를 하기전에 세척할 필요가 있다. 이것은 종래기술로부터 이미 공지되어 있는 약 내지 강 알칼리 세척제를 사용하여 실시해도 좋다. 알루미늄 및 그 합금의 경우에 있어서 산성 세척제를 사용해도 좋다.

### 실시예

표 1에는 본 발명에 의한 방식제의 각 실시예가 나와 있다. 이들은 실온에서 주어진 순서로 각 성분을 혼합하여 제조한 것이다. 용융침지 아연도금강 및 전기 아연도금강으로 제조된 금속판을 기재로 사용하였다. 이들 각 판을 세척한 후에 시판의 강 알칼리 세척제를 사용하는 방식제로 처리하였다. 용액을 550 rpm의 래커처리기를 사용하여 금속표면에 도포하였다. 건조시작까지의 노출시간을 15초이었다. 도막의 건조/소성은 100℃의 기재온도 ("피이크 금속온도")에서 실시하였다. 이러한 목적으로 도포판을 300℃의 순환공기 캐비닛속에서 20초 동안 방치하였다.

처리된 시험판을 추가로 래커처리를 하지 않고 DIN 5002155에 따라 염수분무 시험을 하였다. 48시간 동안 시험후 동일한 방법으로 처리된 시험판 3개 각각에 대해 부식정도를 육안으로 평가하였다. 부식발생이 없는 판을 0점, 부식이 50% 이상인 판을 5점으로 하였다. 그 결과는 표 2에 나와 있다.

[표 1] 방식제의 비교 (중량부)

| 실시예<br>번호                     | 탈이<br>온수 | ZnO  | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub><br>(75%) | H <sub>2</sub> MF <sub>6</sub>             | HF<br>(40%) | NaVO <sub>3</sub><br>(90%) | CoSO <sub>4</sub> •<br>7H <sub>2</sub> O | 피막<br>형성제               | pH  |
|-------------------------------|----------|------|---|--|-------------|----------------------------|--|-------------------------|-----|
| 1                             | 83.1     | 0.5  | 9.33                                    | H <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> (50%) 0.8  | 0.44        | 2.2                        | 3.63                                     | —                       | 1.2 |
| 2                             | 83.29    | —    | 9.33                                    | H <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub> (50%) 1.11 | 0.44        | 2.2                        | 3.63                                     | —                       | 1.1 |
| 3                             | 82.79    | 0.5  | 9.33                                    | H <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub> (50%) 1.11 | 0.44        | 2.2                        | 3.63                                     | —                       | 1.2 |
| 4                             | 61.04    | 0.5  | 9.33                                    | H <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub> (50%) 1.11 | 0.44        | 2.2                        | 3.63                                     | 21.75 <sup>2</sup><br>) | 1.9 |
| 5                             | 61.35    | 0.5  | 9.33                                    | H <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub> (50%) 0.8  | 0.44        | 2.2                        | 3.63                                     | 21.75 <sup>2</sup><br>) | 1.6 |
| 6                             | 82.79    | 0.5  | 9.33                                    | H <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub> (50%) 1.11 | 0.44        | 2.2                        | 3.63                                     | —                       | 1.2 |
| 7                             | 52.14    | 0.45 | 8.4                                     | H <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> (50%) 0.72 | 0.4         | 2                          | 3.27                                     | 32.62                   | 1.2 |
| 8                             | 42.98    | 0.4  | 7.46                                    | H <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> (50%) 0.64 | 0.35        | 1.76                       | 2.9                                      | 43.5                    | 1.2 |
| 9                             | 63.01    | 0.45 | 8.4                                     | H <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> (50%) 0.72 | 0.4         | 2                          | 3.27                                     | 21.75 <sup>2</sup><br>) | 1.1 |
| 10                            | 64.74    | 0.4  | 7.46                                    | H <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> (50%) 0.64 | 0.35        | 1.76                       | 2.9                                      | 21.75 <sup>2</sup><br>) | 1.2 |
| 11                            | 55.75    | 0.5  | 9.33                                    | H <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> (50%) 0.4  | 0.4         | 2.2                        | 3.63                                     | 21.75 <sup>2</sup><br>) | 2   |
| 추가 성분: 아미노프로필트리에톡시실란 1<br>중량% |          |      |   |  |             |                            |  |                         |     |

1) 탄소원자수 1 내지 6의 알코올과 아크릴산 및 메타크릴산의 에스테르의 공중합체의 수성 분산물, 고형분 46%

(2) 총 배합에 대하여 고형분 10 중량%에 해당함.

[표 2] 방식제의 효과 (48시간 염수분무 시험후의 부식도)

| 실시예의 용액 | 기재 <sup>1)</sup> | 부식도 (3매) |   |   |
|---------|------------------|----------|---|---|
| 1       | HDG              | 1        | 1 | 1 |
| 2       | HDG              | 0        | 1 | 0 |
| 3       | HDG              | 0        | 0 | 0 |
| 6       | HDG              | 1        | 1 | 0 |
| 6       | EG               | 1        | 0 | 0 |
| 1       | EG               | 0        | 0 | 0 |
| 4       | EG               | 0        | 0 | 0 |
| 5       | EG               | 0        | 0 | 0 |
| 7       | EG               | 0        | 0 | 0 |
| 8       | EG               | 0        | 0 | 0 |
| 9       | EG               | 0        | 0 | 0 |
| 10      | EG               | 0        | 1 | 1 |
| 11      | EG               | 0        | 0 | 0 |

1) HDG = 용융침지 아연도금강

EG = 전해 아연도금강

(57) 청구의 범위

청구항 1

물과,

(가) 티타늄 (IV) 및/또는 지르코늄 (IV)의 헥사플루오로 음이온 0.5 ~ 10 g/l,

(나) 바나듐 이온 5 ~ 15 g/l,

(다) 코발트 이온 0.5 ~ 2 g/l,

(라) 인산 30 ~ 150 g/l, 및

(마) 임의로 기타 활성물질 혹은 보조물질을 함유한 크롬 무함유 방식제.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 추가적인 활성물질로서의 비착화 플루오라이드 이온을 0.5 ~ 10 g/l 함유하는 방식제.

#### 청구항 3

제 1 항 및 제 2 항중의 어느 한 항 혹은 두 항에 있어서, 추가적인 활성물질로서의 전도성 안료를 1 ~ 30 g/l 함유하는 방식제.

#### 청구항 4

제 3 항에 있어서, 전도성 안료가 카본 블랙, 흑연, 황화 몰리브덴, 도핑된 황산 바륨 및 인화철로부터 선택되는 방식제.

#### 청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항중의 한 항 이상에 있어서, 추가적인 활성물질로서의 폴리에틸렌 왁스를 약 0.5 ~ 약 50 g/l 함유하는 방식제.

#### 청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항중의 한 항 이상에 있어서, 추가적인 활성물질로서의 유기피막 형성 성분을 약 15 ~ 약 200 g/l 함유하는 방식제.

#### 청구항 7

제 6 항에 있어서, 유기피막 형성제가 에폭시드 수지, 폴리우레탄 수지, 및 스티렌, 부타디엔, 아크릴산, 메타크릴산 및/또는 말레산 및 이들 산의 에스테르의 폴리머 혹은 공중합체로부터 선택되는 방식제.

#### 청구항 8

제 7 항에 있어서, 유기피막 형성제가 아크릴산 및 메타크릴산의 에스테르와 탄소원자수 1 내지 6의 알코올과의 공중합체인 방식제.

#### 청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항중의 한 항에 있어서, pH 범위가 0.5 ~ 2.5인 방식제.

#### 청구항 10

표면을 제 1 항 내지 제 10 항중의 한 항 이상에 기재된 방식제와 2초 내지 60초 동안 접촉시킨 다음, 물로 중간 수세처리하지 않고서 50 ~ 180°C 범위의 기재온도에서 건조하는 것을 특징으로 하는, 아연도금강 혹은 합금 아연도금강 혹은 알루미늄 혹은 이들의 합금의 표면의 방식처리 방법.

#### 청구항 11

제 10 항에 있어서, 약 0.5 ~ 약 5 g/m<sup>2</sup>의 건조중량 총을 표면에 도입하는 방식처리 방법.